

WPŁYW SKŁADU CHEMICZNEGO NA ILOŚĆ GRAFITU W ŻELIWIE NI-MN-CU

THE EFFECT OF THE CHEMICAL COMPOSITION ON THE GRAPHITE IN THE NI-MN-CU CAST IRON

A. JANUS¹, A. KURZAWA²

STRESZCZENIE: Określono ilościowy wpływ zawartości podstawowych pierwiastków (C, Si, Ni, Mn, i Cu) na ilość grafitu płatkowego (% udział na powierzchni zglądu) w żeliwie średnioniklowym. Analizie poddano ponad 100 odlewów wykonanych z żeliwa zawierającego: 2,0÷5,0 %C, 1,3÷3,3 %Si, 3,0÷8,0 %Ni, 0,4÷8,0 %Mn i 0,1÷5,5 %Cu. Ze względu na częściowe zabielenie niektórych odlewów, do oceny wykorzystano metodę regresji segmentowej. Uzyskano układ dwóch równań, który pozwala na określenie intensywności wpływu poszczególnych pierwiastków na ilość grafitu występującego w odlewach, bez względu na stopień ich zabielenia.

ABSTRAKT: The quantitative effect of the basic elements (C, Si, Ni, Mn and Cu) on the flake graphite content (percentage of surface of the sample) in the middle nickel cast iron was determined. One hundred castings made of cast iron containing 2.0-5.0% C, 1.3-3.3% Si, 3.0-8.0% Ni, 0.4-8.0% Mn and 0.1-5.5% Cu were analysed. According to the occurrence of the partial hard spots in some castings for the evaluation the method of piecewise regression was applied. The two equation arrangement was obtained, which makes possible the determination of the intensity effect of specified elements on the graphite content in the castings excluding their hard spots occurrence.

SŁOWA KLUCZOWE: grafit płatkowy, żeliwo austenityczne, żeliwo Ni-Mn-Cu,.

KEY WORDS: flake graphite, austenitic cast iron, Ni-Mn-Cu cast iron..

1 WPROWADZENIE

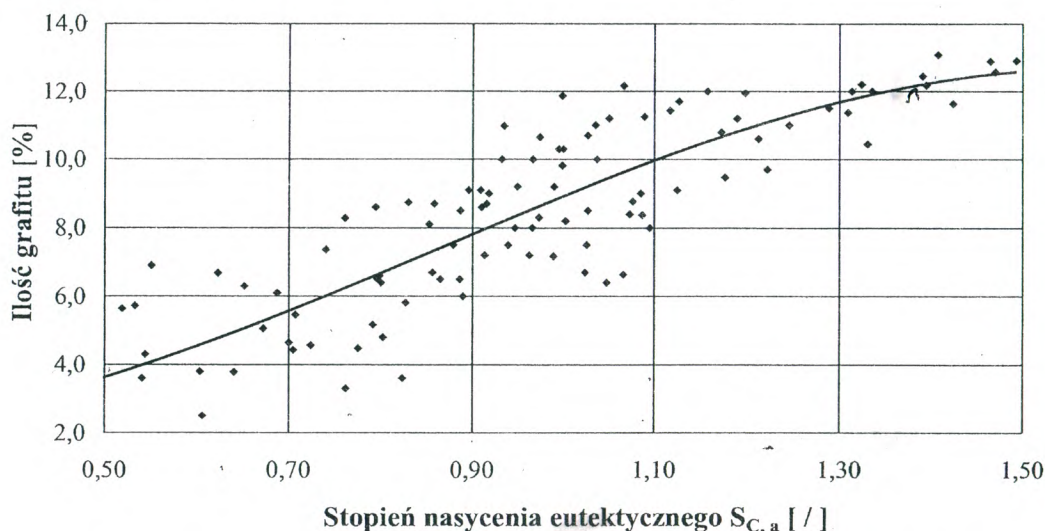
Cechy grafitu i jego ilość są bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na podstawowe właściwości mechaniczne i trwałość eksploatacyjną żeliwnych odlewów [1-4]. Zwykle ilość tę ściśle wiąże się ze skłonnością żeliwa do tworzenia zabielen. Zakłada się, że zmniejszenie skłonności do zabielen powoduje proporcjonalne zwiększenie ilości grafitu. W rzeczywistości ilość grafitu, zdefiniowana jako procentowy udział tej fazy w całej objętości odlewu, wynika z innej właściwości żeliwa, określanej jako zdolność do grafityzacji. Trudno jest na przykład, wyjaśnić zmianę ilości grafitu w odlewach niezabielonych, zmianą wysokości zabielenia próbných odlewów klinowych.

W pracy [5] określono wpływ składu chemicznego na skłonność do zabielen średnioniklowego, austenitycznego żeliwa Ni-Mn-Cu. Jest to żeliwo, które przy odpowiednim doborze sumarycznej zawartości pierwiastków stabilizujących austenit (niklu, manganu i miedzi), uzyskuje w surowych

¹ Dr inż. Andrzej Janus – Instytut Technologii Budowy Maszyn i Automatyzacji,
Politechnika Wrocławska, Wrocław

² Dr inż. Adam Kurzawa – Instytut Technologii Budowy Maszyn i Automatyzacji,
Politechnika Wrocławska, Wrocław

odlewach na tyle nietrwałą termodynamicznie austenityczną osnowę, że po zabiegu wyżarzania, następuje jej zmiana na martenzytyczno-bainityczną. Powoduje to skokowy wzrost twardości odlewów, co z kolei prowadzi do wyraźnego zwiększenia ich odporności na zużycie ściernie. Odporność ta, a ściślej związana z nią trwałość eksploatacyjna odlewów, w wielu przypadkach zależy w dużej mierze od ilości grafitu. Z tego względu podjęto próbę określenia ilościowej zależności pomiędzy ilością grafitu i skłonnością żeliwa do tworzenia zabieleń. Jednak nie znaleziono równania regresji o odpowiednio dużym prawdopodobieństwie statystycznym. Nie udało się również, w zadowalającym stopniu, powiązać ilości grafitu ze stopniem nasycenia eutektycznego. Na rys. 1. zamieszczono wykres przedstawiający zależność pomiędzy wartościami współczynników nasycenia eutektycznego S_c badanych stopów a ilością grafitu występującego w odlewach. Widoczna na wykresie linia trendu jest wielomianem trzeciego stopnia, dla którego współczynnik determinacji R^2 osiągnął wartość 0,74 dla poziomu prawdopodobieństwa $p < 0,001$. Pomimo stosunkowo wysokiej wartości współczynnika R^2 wiele punktów pomiarowych silnie odstaje od wartości określonej przez równanie regresji. Oznacza to, że wpływ poszczególnych pierwiastków na stopień eutektyczności żeliwa różni się od wpływu tych pierwiastków na ilość grafitu.



Rys. 1 – Zależność pomiędzy współczynnikiem stopnia nasycenia eutektycznego S_c i ilością grafitu w odlewach.

2 BADANIA WŁASNE

Badania przeprowadzono dla 102 odlewów standardowych żeliwnych wałków $\varnothing 30$, wykonanych w farmach skorupowych. Zakres zmian skład chemiczny badanych stopów wraz z wartościami średnimi zamieszczono w tab. 1.

Pomiary ilości grafitu przeprowadzono na przy powiększeniu 100, 200 i 500x na zgładach nietrawionych, przy czym powiększenie dobierano w zależności od wielkości wydzieleń grafitu. Dla każdego odlewu wykonano co najmniej trzy pomiary w obszarach odległych o ok. 10 mm od powierzchni odlewów. Do obliczeń wykorzystano program MultiScan.

Do ustalenia zależności występującej pomiędzy składem chemicznym i ilością grafitu, określoną jako jego procentowy udział na powierzchni zgładu, zastosowano metodę estymacji segmentowej. Biorąc pod uwagę możliwość oddziaływania nieliniowego, przyjęto dla szukanego równania postać wielomianu drugiego stopnia. Ewentualną interaktywność reprezentowały iloczyny zawartości poszczególnych par pierwiastków. W przedstawionym poniżej równaniu (1) zamieszczono jedynie te jego składniki, które wykazały istotność statystyczną.

Tab. 1 – Zakres zmian składu chemicznego badanego żeliwa

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka [%]		
	minimalna	maksymalna	średnia
C	2,0	5,0	3,3
Si	1,3	3,3	2,2
Ni	3,0	10,8	6,9
Mn	0,2	8,2	3,8
Cu	0,1	5,2	2,7

Uzyskano układ dwóch równań, z których pierwsze służy do określenia ilości grafitu w stopach, w których ta ilość nie przekracza pewnej, charakterystycznej wartości nazywanej punktem przełamania. W rozpatrywanym przypadku punkt ten, to 7,5% grafitu. Drugie równanie odnosi się do tych odlewów, w których ilość grafitu jest większa od tej wartości:

$$P_{graf} = \begin{cases} -1,85 + 1,48 \cdot C + 0,67 \cdot C^2 + 0,42 \cdot Si - 0,75 \cdot Mn + 0,16 \cdot Ni + 0,03 \cdot Cu & \text{dla } P_{graf} \leq 7,5\% \\ -3,23 + 3,64 \cdot C + 0,32 \cdot Si - 0,62 \cdot Mn + 0,15 \cdot Mn^2 + 0,11 \cdot Ni + 0,05 \cdot Cu & \text{dla } P_{graf} > 7,5\% \end{cases} \quad (1)$$

$$R^2 = 0,92; \quad p < 0,001; \quad F(9,88) = 24,1; \quad \sigma = 0,74$$

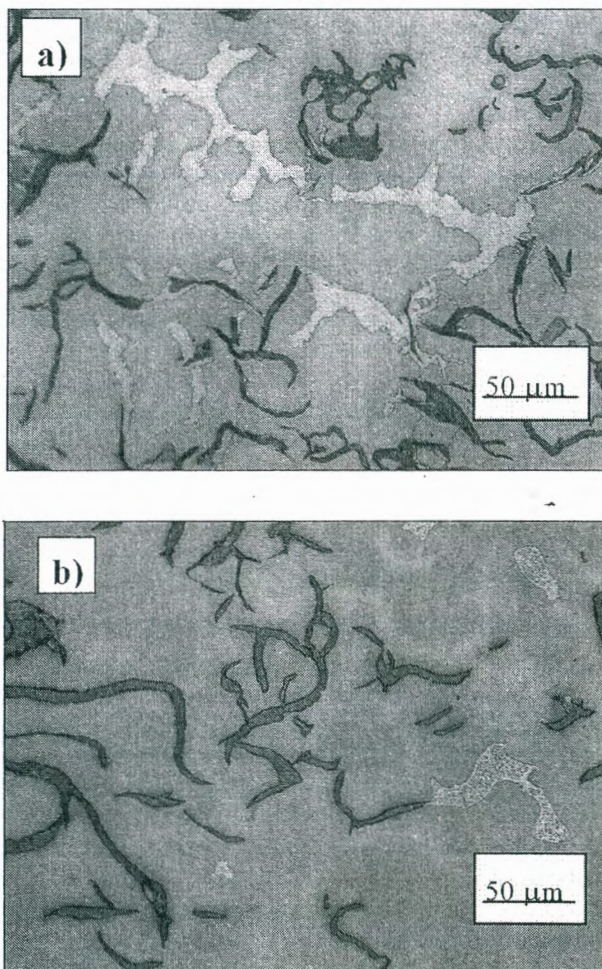
P_{graf} - ilość grafitu [%],

C, Si, Ni, Mn, Cu - zawartość pierwiastków w żeliwie [%].

Konieczność wykorzystania metody regresji nieliniowej wskazuje na to, że w pewnym momencie zmienia się w badanych stopach intensywność oddziaływania poszczególnych pierwiastków. Obserwacje mikroskopowe wskazują, że punkt przełamania jest minimalną ilością grafitu, przy której w odlewach zanika częściowe zabielenie. Wartość graniczna 7,5% grafitu, którą uzyskano w przeprowadzonej analizie, jest pewnym uśrednieniem. W poszczególnych przypadkach punkt ten może odpowiadać nieznacznie innej ilości grafitu. Jednak wysoka wartość współczynnika determinacji równań jak również wysokie wartości korelacji cząstkowych (dla poszczególnych pierwiastków) wskazują na to, że odstępstwa te są w większości przypadków nieznaczne. Potwierdza to porównanie struktur dwóch stopów różniących się nieznacznie ilością grafitu. W pierwszym z nich (rys. 2a) ilość grafitu (7,2%) jest nieznacznie mniejsza od wartości punktu przełamania (7,5%) i w związku z tym struktura odlewu jest częściowo zabilona. W drugim przypadku (rys. 2b) ilość grafitu wynosi 7,8% (powyżej wartości granicznej) i w strukturze odlewów zabielen nie stwierdzono.

3 PODSUMOWANIE

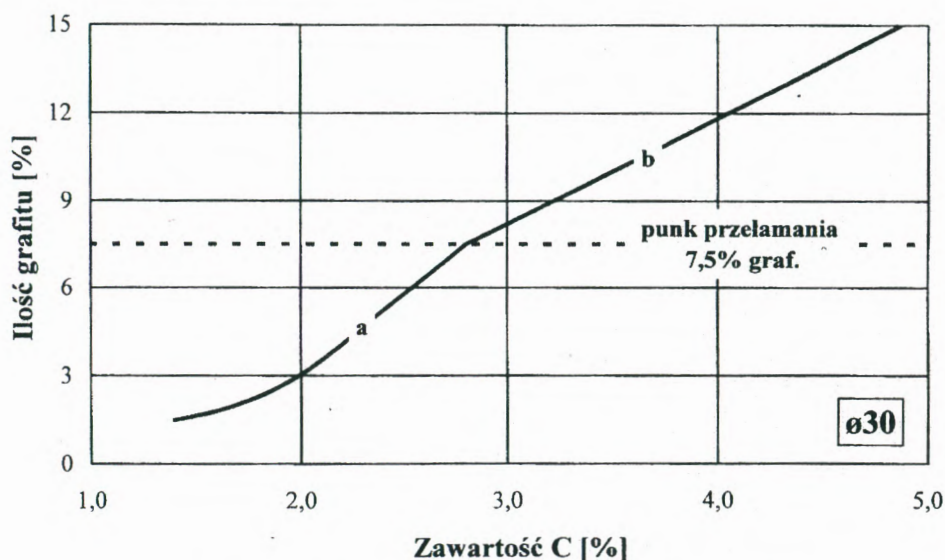
Występowanie punktu przełamania może być wyjaśnione zróżnicowanym przebiegiem procesu krystalizacji poszczególnych stopów. W odlewach, w których następuje częściowe zabielenie, węgiel rozdzielany jest pomiędzy trzy fazy: austenit, grafit i węgliki (głównie cementyt). Na sposób tego rozdziału wpływ ma zarówno ilość węgla jak i rodzaj oraz zawartość pozostałych pierwiastków, które zmieniając rozpuszczalność węgla w austenicie oraz zwiększając lub zmniejszając różnicę temperatur krystalizacji żeliwa w układzie stabilnym i metastabilnym, wpływają na sumaryczną ilość grafitu. W odlewach, w których zabielenie nie występuje, węgiel rozdzielany jest jedynie pomiędzy austenit i grafit, co oznacza, że zmiana zawartości węgla prowadzi do proporcjonalnej zmiany ilości grafitu, a wpływ pozostałych pierwiastków ogranicza się do zmiany rozpuszczalności węgla w austenicie, co ma pośredni wpływ na ostateczną ilość grafitu.



Rys. 2 – Struktura żeliwa: a - częściowo zabilone żeliwo 2,65% C, 2,6% Si, 7,8% Ni, 5,5% Mn, 2,9% Cu zawierające 7,2% grafitu, b – nie zabilone żeliwo 3,05% C, 2,6% Si, 5,1% Ni, 6,2% Mn, 1,0% Cu zawierające 7,8% grafitu. Traw. MilFe.

Z analizy równania (1) wynika, że pierwiastkiem najsilniej wpływającym na ilość grafitu jest węgiel. W odlewach częściowo zabilonych ($P_{\text{graf}} \leq 7,5\%$ - równanie 1a) zwiększenie zawartości tego pierwiastka wywołuje eksponentyjny wzrost ilości grafitu, o czym świadczy dodatnia wartość istotnego statystycznie współczynnika regresji dla czynnika C^2 w równaniu 1a. Wynika to prawdopodobnie ze zmniejszania się wraz ze wzrostem zawartości węgla skłonności żeliwa do tworzenia zabielen, a więc zwiększania się ilości grafitu kosztem zmniejszającej się ilości cementytu. W odlewach bez zabielen ($P_{\text{graf}} > 7,5\%$ - równanie 1b), ilość grafitu zwiększa się proporcjonalnie do zawartości węgla. Przeprowadzone testy wykazały statystyczną nieistotność czynnika eksponentyjnego C^2 w tym równaniu. Zwiększenie zawartości węgla o 1% powoduje zwiększenie ilości grafitu o 3,64%. Przy założeniu teoretycznej gęstości grafitu wynoszącej $2,7 \text{ g/cm}^3$ i austenitu $8,3 \text{ g/cm}^3$ zwiększenie zawartości węgla o 1% powinno powodować wzrost ilości grafitu o 3,6%. Wartość ta w dużym przybliżeniu jest zgodna z wynikiem uzyskanym w empirycznym równaniu 1b. Wpływ zawartości węgla na ilość grafitu obliczoną według z równania 1a i 1b przedstawia zamieszczony na rys. 3 wykres, wykonany przy założeniu zerowej zawartości pozostałych pierwiastków.

Wpływ pozostałych pierwiastków, wchodzących w skład badanych stopów, na ilość grafitu wynika z ich oddziaływania na zmianę rozpuszczalności węgla α austenicie (wszystkie odlewy) i zmianę skłonności stopu do tworzenia zabielen (tylko odlewy przynajmniej częściowo zabilone). Najsilniejszy wpływ wywiera mangan – największa (oprócz węgla) bezwzględna wartość współczynnika regresji w równaniu (1). W odlewach, w których występuje zabilenie, 1% tego pierwiastka powoduje zmniejszenie ilości grafitu średnio o 0,75%. W odlewach niezabilonych wpływ ten jest nieznacznie mniejszy i słabnie w miarę zwiększania zawartości Mn. Wynika to z dodatniej wartości istotnego statystycznie współczynnika regresji czynnika Mn^2 w równaniu (1b). W przeciwieństwie do manganu krzem, nikiel i miedź działają grafityzująco, przy czym ich wpływ jest nieznacznie słabszy w odlewach niezabilonych w stosunku do odlewów wykazujących zabilenie. Mała wartość współczynnika regresji miedzi w równaniu (1a) wynika ze statystycznego uśrednienia jej grafityzującej roli przy małych stężeniach i zabilającego oddziaływania przy stężeniach przekraczających jej rozpuszczalność w kąpieli metalowej.



Rys. 3 – Wpływ zawartości węgla na ilość grafitu wg. [1].

4 LITERATURA

- [1] RIAHI A.R.: Wear map for grey cast iron, *Wear* 255 (2003), s. 401-409.
- [2] CUEVA G.: Wear resistance of cast irons used in brake disc rotors, *Wear* 255 (2003), s. 1256-1260.
- [3] CHO M.H.: Tribological study of gray cast iron with automotive brake linings: The effect of rotor microstructure, *Tribology International*, 36 (2003), s. 537-545.
- [4] GHADERI A.R.: Effect of grahhte morphologies on the tribological bahavior of austempered cast iron, *Wear* 255 (2003), s. 410-416.
- [5] JANUS A.: Effect of chemical composition of cast iron Ni-Mn-Cu on susceptibility to hard-spotting, *Archives of Foundry Engineering*, v. 8, 1/2008, s.151-155.
- [6] VOLK W.: Statystyka stosowana dla inżynierów, WNT, W-Wa 1973.